

⑪ 公開特許公報 (A) 平2-279662

⑤Int.Cl.

C 07 C 251/48
 A 01 N 35/10
 37/44
 41/08
 47/22
 C 07 C 251/52
 271/44
 307/02

識別記号

8318-4H
 8930-4H
 8930-4H
 8930-4H
 E 6779-4H
 8318-4H
 6761-4H
 8217-4H

⑥公開 平成2年(1990)11月15日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全16頁)

⑦発明の名称 オキシムエーテルおよびこれを含有する有害生物防除剤

⑧特願 平1-98860

⑨出願 平1(1989)4月20日

⑩発明者 中 浩之 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑪出願人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

⑫代理人 弁理士 清水 猛 外1名

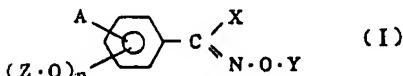
明細書

1 発明の名称

オキシムエーテルおよびこれを含有する
有害生物防除剤

2 特許請求の範囲

(1) 一般式 (I)



(式中、Aは水素、ヒドロキシ、メトキシ、エトキシ、ハロゲン、Xは水素、メチル、エチル、フェニル、p-フロロフェニルを表し、Yが2-フロロエチルの場合、ZがC₁～C₄のアルキル、C₁～C₄のハロアルキル、C₂～C₄のアルケニル、C₂～C₄のハロアルケニル、フェニル、ハロ置換フェニル、N、N-ジメチルスルファモイル、N、N-ジメチルカルバモイルから選ばれ、Zが2-フロロエチルの場合、Yが水素、C₁～C₄のアルキル、C₁～C₄のハロアルキル(2-フロロエチルは除

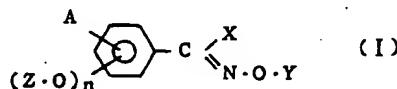
く)、C₂～C₄のアルケニル、C₂～C₄のハロアルケニル、アルコキシカルボニルメチルから選ばれる基を表わし、nは1または2を表す。)で示されるオキシムエーテル。

(2) 請求項1記載の一般式(I)で示されるオキシムエーテルと不活性希釈剤または担体とからなる有害生物防除剤。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、新規なオキシムエーテル類およびそれを含有する有害生物防除剤に関するものであり、さらに詳しくは、一般式(I)



(式中、Aは水素、ヒドロキシ、メトキシ、エトキシ、ハロゲン、Xは水素、メチル、エチル、フェニル、p-フロロフェニルを表し、Yが2-フロロエチルの場合、Yが水素、C₁～C₄のアルキル、C₁～C₄のハロアルキル(2-フロロエチルは除

チルの場合、ZがC₁～C₄のアルキル、C₁～C₄のハロアルキル、C₁～C₄のアルケニル、C₁～C₄のハロアルケニル、フェニル、ハロ置換フェニル、N,N-ジメチルスルファモイル、N,N-ジメチルカルバモイルから選ばれ、Zが2-フロロエチルの場合、Yが水素、C₁～C₄のアルキル、C₁～C₄のハロアルキル(2-フロロエチルは除く)、C₁～C₄のアルケニル、C₁～C₄のハロアルケニル、アルコキシカルボニルメチルから選ばれる基を表し、nは1または2を表す。)

で示されるオキシムエーテルと、当該化合物を含有する有害生物防除剤に関するものである。

(従来の技術)

農園芸作物の栽培に際し、作物の病虫害に対して多くの薬剤が使用されているが、その防除効果が不十分であつたり、薬剤抵抗性の害虫や病菌が出現し、その薬剤の使用が制限されたり、あるいは人畜魚類に対する毒性が強かったりして、必ずしも満足すべき有害生物防除剤とは言い難いものが少なくない。

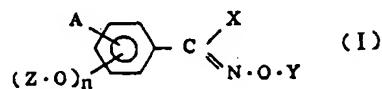
(発明が解決しようとする課題)

本発明者らは、このような事情のもとに、従来の薬剤のもつ欠点を克服し、戸外条件でも安定した効果を示す人畜に安全に使用できる薬剤を見出すことにある。

(課題を解決するための手段)

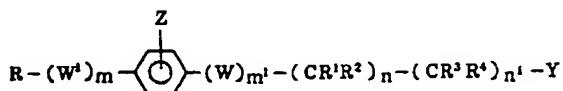
本発明者らは、前記の欠点に留意して多数の化合物を合成、研究を行った結果、前記一般式(I)で示される化合物群が種々の有害生物に対して優れた防除効果を示すことを見出し、本発明を完成し、ここに新規な有害生物防除剤を提供するに至った。

本発明になる化合物群は、一般式(I)



(式中、Aは水素、ヒドロキシ、メトキシ、エトキシ、ハロゲン、好ましくは水素、塩素を表し、Xは

従来、オキシムエーテル系有害生物防除剤については、種々の提案があり、例えば、特公昭47-17994号、特公昭51-26483号、特開昭54-141740号、特開昭59-193862号、米国特許第4079149号および特開昭61-72733号(米国特許第4647698号)等がある。これらのうち、特開昭61-72733号には下記式



で示される広範な提案があるが、具体的に害虫抑制効果は示されていない。具体的に好ましいとして例示された代表的化合物(化合物No.2)について、種々の害虫(ミカンハダニ、ヒメトビウンカ、ハスモンヨトウおよびコナガ)に対して活性比較試験を実施したところ(本明細書試験例5参照)、いまだ活性の観点から充分満足すべき域には達していない。

水素、メチル、エチル、フェニル、p-フロロフェニル、好ましくは水素、メチル、エチルを表し、Yが2-フロロエチルの場合、ZがC₁～C₄のアルキル、C₁～C₄のハロアルキル、C₁～C₄のアルケニル、C₁～C₄のハロアルケニル、フェニル、ハロ置換フェニル、N,N-ジメチルスルファモイルから選ばれ、Zが2-フロロエチルの場合、Yが水素、C₁～C₄のアルキル、C₁～C₄のハロアルキル(2-フロロエチルは除く)、C₁～C₄のアルケニル、C₁～C₄のハロアルケニル、アルコキシカルボニルメチル、好ましくはイソプロピル、2-フロロエチル、アリル、2-ブテン、3-クロロ-2-ブロベニル、N,N-ジメチルスルファモイルから選ばれ、Zが2-フロロエチルの場合、Yが水素、メチル、エチルであって、Y、Zが同時に2-フロロエチル、nが1の場合である。)で示されるオキシムエーテ

ルであって、これらはY、Zいずれか、あるいは同時に2-フロロエチルであること、および-OZ基と $-C(=X)N(O-Y)$ なる基が同時にベンゼン環に直結していることに特徴があり、文献未記載の新規物質であるが、その効果は広い範囲にわたる有害生物に及ぶ。特にハスモンヨトウ、コナガ等に代表される鱗翅目害虫、ヒメトビウムカ、モモアカアブラムシ等の半翅目害虫、ナミハダニ、ミカンハダニ、カンザワハダニ等に代表されるハダニ類等に優れた防除効果を有する。とりわけ、近年同じ薬剤の連年使用によって、防除効果の低下した、いわゆる有機リン剤、合成ビレスロイド剤抵抗性の有害生物にも効果が高く実用上有用なことを見出し、本発明を完成するに至った。

次に、その製造法について詳しく説明する。

一般式(I)で示される本発明化合物は、以下の方法により製造することができるが、これに限定されるものではない。

①一般式(I)で示される本発明化合物は、一般

反応に供する試剤の量は、一般式(II)の化合物1当量に対し塩基1~1.5当量、Y'を1~1.5当量であり、これらを溶媒中、10~80℃の反応温度で1~24時間反応させればよい。

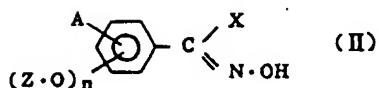
塩基としては、ナトリウムメトキサイド、ナトリウムエトキサイド、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等をあげることができる。

また、溶媒としては、たとえば、メタノール、エタノール、ジオキサン、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン等をあげることができる。

反応終了後は、通常の後操作を行い、水溶性不要物等を除去し、必要に応じてクロマトグラフィー、蒸留等によって精製することができる。

②一般式(I)で示される化合物のうち、YとZが同時に2-フロロエチルの場合、一般式(III)

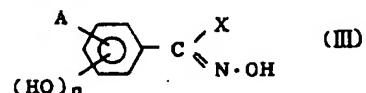
式(II)



(式中、A、X、Zは前記と同じ)

で示される化合物と塩基の存在下で、化合物Y'(Y'はC₁~C₄のハロアルキル、C₁~C₄のジハロアルキル、C₂~C₄のハロアルケニル、C₂~C₄のジハロアルケニル、アルコキシカルボニルハロメチルを表す)と反応させることにより得ることができる。

化合物Y'としては、具体的には、ヨウ化メチル、エチルプロマイド、2-ブロモプロパン、sec-ブチルクロライド、1-ブロモ-2-フロロエタン、1-ブロモ-3-クロロ-2-メチルプロパン、アリルプロマイド、1-クロル-2-ブテン、4-ブロモ-1-ブテン、1,3-ジクロロプロベン、メトキシカルボニルクロロメチル等をあげることができる。



(式中、A、Xは前記と同じ)

で示される化合物と塩基の存在下で、1-ブロモ-2-フロロエタンとを反応させることにより得ることができる。

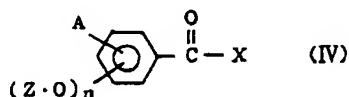
反応に供する試剤の量は、一般式(III)の化合物1当量に対し塩基2~4.5当量、1-ブロモ-2-フロロエタン2~4.5当量であり、これらを溶媒中、20~100℃の反応温度で1~24時間反応させればよい。

塩基としては、ナトリウムメトキサイド、ナトリウムエトキサイド、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等をあげることができる。

溶媒としては、メタノール、エタノール、ジオキサン、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン等をあげることができる。

反応終了後は、通常の後処理を行い、水溶性不要物等を除去し、必要に応じてクロマトグラフィー、蒸留等によって精製することができる。

③本発明の中間原料化合物である前記一般式(Ⅱ)で示されるオキシム化合物は、一般式(Ⅳ)



(式中、A、X、Zは前記と同じ)

で示されるベンゾイル化合物とヒドロキシリルアミン塩を、塩基の存在下で反応させて得ることができる。

反応に供する試剤の量は、一般式(Ⅳ)の化合物1当量に対し、ヒドロキシリルアミン塩酸塩（または硫酸塩）1～1.5当量、塩基1～1.5当量であり、これらを溶媒中にて、10～70℃の反応温度で1～48時間反応させれば目的物を得ることができる。

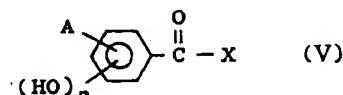
塩基としては、たとえば、ピリジン、トリエチルアミン、トリブチルアミン等をあげることができる

る。

溶媒としては、メタノール、エタノール、ジオキサン、N、N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン等をあげることができる。

反応終了後は、通常の後処理を行い、必要に応じてクロマトグラフィー等によって精製し、目的物を得ることができる。

④本発明の中間原料化合物である前記一般式(Ⅳ)で示されるベンゾイル化合物は、一般式(Ⅴ)



(式中、A、Xは前記と同じ)

で示されるヒドロオキシベンゾイルまたはジヒドロオキシベンゾイル化合物またはその金属塩と化合物Z'（Z'はC₁～C₄のハロアルキル、C₁～C₄のジハロアルキル、C₂～C₄のハロアルケニル、C₂～C₄のジハロアルケニル、ハロフェニル、ポリハロフェニル、N、N-ジメチルスルファモイル

クロリド、N、N-ジメチルカルバモイルクロリドを表す）とを反応させることにより得ることができる。

化合物Z'を具体例で示すと、ヨウ化メチル、エチルプロマイド、2-ブロモプロパン、sec-ブチルクロライド、1-ブロモ-2-フロロエタン、1-ブロモ-3-クロル-2-メチルプロパン、アリルプロマイド、1-クロル-2-ブテン、4-ブロモ-1-ブテン、1,3-ジクロロプロペン、ヨードベンゼン、2,6-ジフロロプロムベンゼン、N、N-ジメチルスルファモイルクロリド、N、N-ジメチルカルバモイルクロリド等をあげることができる。

反応に供する試剤の量は、一般式(Ⅴ)で示されるヒドロオキシベンゾイルあるいはジヒドロオキシベンゾイル化合物およびそれらの金属塩1当量に対し、化合物Z'をそれぞれ1～1.5当量および2～3当量、塩基も同様にそれぞれ1～1.5当量および2～3当量であり、これらを溶媒中、50～130℃の反応温度で1～8時間反応させればよい。

塩基としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等をあげることができる。

溶媒としては、たとえば、メタノール、エタノール、ジオキサン、N、N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン等をあげることができる。

反応終了後は、通常の後操作を行い、水溶性不要物を除去し、必要に応じてクロマトグラフィー、蒸留、再結晶等によって精製することができる。

本発明の有害生物防除剤は、有効成分化合物の純品のままでも使用できるし、また農薬として使用する目的で、一般の農薬のとり得る形態、すなわち、水和剤、粒剤、粉剤、乳剤、水溶剤、エアロゾル等の形態で使用することもできる。添加剤および担体としては、固体剤を目的とする場合は、大豆粉、小麦粉等の植物性粉末、珪藻土、焼灰石、石膏、タルク、バイロフィライト、クレイ等の鉱物性微粉末が使用される。液体の剤型を目的とする場合は、ケロシン、豆油、石油、ソルベイトナフサ、キシレン、

シクロヘキサン、シクロヘキサノン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アルコール、アセトン、水等を溶剤として使用する。これらの製剤において、均一かつ安定な形態をとるために必要ならば、界面活性剤を添加することもできる。このようにして得られる水和剤、乳剤は、水で所定の濃度に希釈して懸濁液あるいは乳濁液として、粉剤、粒剤はそのまま、植物に散布する方法で使用される。

また、得られた製剤は、他の殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤、殺菌剤、除草剤、植物生長調節剤、肥料、土壤改良剤等と混合して使用することもできる。

本発明化合物を有害生物防除剤の有効成分として使用する場合、その施用量は、通常、10アールあたり10gから1000gであり、施用濃度は10～1000ppmである。好ましくは10アールあたり50gから500gであり、施用濃度は50～500ppmである。

これらの施用量、施用濃度は、いずれも製剤の種類、施用時期、施用場所、施用方法、害虫の種類、

被害程度等により異なり、上記の範囲に限定されるものではない。

(実施例)

以下に製造例、製剤例および試験例をあげて、本発明をさらに詳細に説明するが、もちろん本発明は、これらの例に限定されるものではない。

まず、本発明化合物の製造例を示す。

製造例1 (本発明化合物の製造)

p-アリルオキシアセトフェノンオキシム2g (0.0105モル)をエタノール10mlに溶解し、これにナトリウムエトキサイド0.72g (0.0105モル)、1-ブロモ-2-フロロエタン1.33g (0.0105モル)を加え、室温(10～15℃)にて1昼夜混合攪拌した。反応液に酢酸エチル50mlを加え、水25mlにて2回洗浄し、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。乾燥後、減圧下にて溶媒を留去し、残渣を薄層クロマトグラフィー(以下、T.L.C.で示す；メルク社製No.5717)に塗布し、トルエン溶媒にて展開して、未反応物、

不純物を取り除き、化合物の立体異性体の混合物0.53gを得た。収率21.7%、なお、立体異性体混合物はT.L.C.で一つのスポットを与える場合もあるし、二つのスポットに分離する場合もある。これらの化合物の物性、T.L.C.でのRf値および¹H-NMR (PMX-60Si型、日本電子錶製) 分析値を第I-1) 表～第II-2) 表に示した。表中、物性欄に示された粘稠性液体は、合成直後室温での性状である。また、T.L.C.によるRf値は、メルク社製No.5729のシリカゲルプレートにより、展開溶媒トルエンにて求めた。T.L.C.でのRf値は、スポットが二つあるものは括弧内に二つを記し、平均値(*印)で示した。なお、Rf値を展開溶媒トルエン/アセトン=9/1 (V/V)で求めたものは、**を付して示した。

製造例2 (本発明化合物の中間原料p-アリルオキシアセトフェノンオキシムの合成)

p-アリルオキシアセトフェノン3.52g (0.02モル)をエタノール25mlに溶解し、塩酸ヒドロキシルアミン1.43g (0.021モル)

を加えて、室温にて一夜混合攪拌した。反応液に酢酸エチル100mlを加え、水50mlにて2回洗浄し、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下にて溶媒を留去して、シラップ状残渣を得た。シラップ状残渣はその後結晶化した。重量3.81g、収率99.7%。本化合物を製造例1で使用した。

製造例3 (本発明化合物の原料p-アリルオキシアセトフェノンの合成)

p-ヒドロキシアセトフェノン5g (0.0368モル)にN/2水酸化カリウム(エタノール溶液)73.6mlを加え、40℃以下、減圧下にて溶媒を留去した。残渣にジメチルホルムアミド20ml、炭酸カリウム5.08g (0.0368モル)、アリルブロマイド4.45g (0.0368モル)を加えて、油浴中にて60～70℃に加熱反応させた。2時間後、反応液に酢酸エチル100mlを加え、水50mlで2回洗浄し、有機層に無水硫酸ナトリウムを加えて脱水乾燥し、減圧下で溶媒を留去した。溶媒留去後、しばらくすると結晶化した。重量5.9

g、収率 91.0%。本化合物を製造例2で使用した。

製造例4 (本発明化合物(22)の製造)

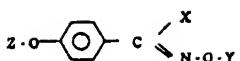
p-ヒドロキシプロピオフェノンオキシム12.4 g (0.075モル)にN/2水酸化カリウム(エタノール溶液)300mLを加え、40℃以下、減圧下にて溶媒を留去した。残渣にジメチルホルムアミド25mLを加え溶解後、炭酸カリウム10.4 g (0.075モル)、1-ブロモ-2-フロロエタノ19.1 g (0.15mol)を加え、直ちに油浴中にて60~70℃に加熱反応させた。2時間反応させた後、反応液に酢酸エチル300mLを加え、水150mLで3回洗浄し、有機層に無水硫酸ナトリウムを加えて脱水乾燥した。乾燥後、減圧下にて溶媒を留去して粗反応物を得た。これをシリカゲルを充填したカラクロマトグラフィーにより精製し、9.4 g の本発明化合物(22)を得た。収率 48.7%。

製造例5 (本発明化合物(22)の原料p-ヒドロキシプロピオフェノンオキシムの合成)

p-ヒドロキシプロピオフェノン 22.53g

(0.15モル)にエタノール75mLを加えて溶解し、塩酸ヒドロキシルアミン10.43g (0.15モル)、トリエチルアミン15.18g (0.15モル)を加えた後、油浴中60~70℃で2時間反応させた。反応終了後、酢酸エチル200mLを加え、水100mLで2回洗浄し、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下にて溶媒を留去すると、24.06g の目的物を得た。収率 97.1%。本化合物を製造例4で使用した。

第 I-1 表



n = 1, A = -H

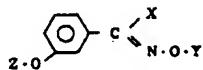
化合物番号	X	Y	Z	物性	T _g [°C]	¹ H-NMRスペクトルデータ (δ, CDCl ₃)
(1)	-H	-CH ₂ CH ₂ F	-CH ₂ CH ₂ F	結晶	0.48	3.83~4.43(m, 4H), 4.38~5.20(m, 4H), 6.87(d, 2H), 7.50(d, 2H), 8.04(s, 1H)
(2)	-H	-CH ₂ CH ₂ F	CH ₃ -CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	同上	0.31° (0.34, 0.28)	1.11(d, 3H), 2.12~2.69(m, 1H), 3.62(d, 2H), 6.86(d, 2H), 7.48(d, 2H), 8.06(s, 1H)
(3)	-H	-CH ₂ CH ₂ F	-CH ₂ CH=CH ₂	同上	0.75	3.93~4.39(m, 2H), 4.40~5.20(m, 4H), 5.07~5.58(m, 2H), 5.69 ~6.38(m, 1H), 6.82(d, 2H), 7.43(d, 2H), 8.01(s, 1H)
(4)	-H	-CH ₂ CH ₂ F	-	同上	0.68° (0.74, 0.61)	3.65~4.42(m, 2H), 4.44~5.18(m, 2H), 6.60~7.80(m, 9H), 8.09(s, 1H)
(5)	-H	-CH ₂ CH ₂ F	-SO ₂ N< CH ₃ CH ₃ >	同上	0.52	2.94(s, 6H), 4.00~4.33(m, 2H), 4.45~5.20(m, 2H), 7.21(d, 2H), 7.55(d, 2H), 8.04(s, 1H)
(6)	-H	-CH ₂ CH ₂ F	-CN< CH ₃ O CH ₃ >	同上	0.43	3.02(s, 6H), 3.82~4.43(m, 2D), 4.45~5.16(m, 2H), 7.00(d, 2H), 7.48(d, 2H), 7.99(s, 1H)
(7)	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ F	-CH ₃	同上	0.51	2.22(s, 3H), 3.89(s, 3H), 4.02~4.40(m, 2H), 4.49~5.20(m, 2H), 6.82(d, 2H), 7.54(d, 2H)
(8)	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ F	-CH ₃	同上	0.56	1.38(s, 3H), 2.22(s, 3H), 4.02(s, 2H), 4.10~4.40(m, 2H), 4.50 ~5.19(m, 2H), 6.84(d, 2H), 7.59(d, 2H)
(9)	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ F	-I-C ₆ H ₄	同上	0.59	1.31(s, 6H), 1.88~2.30(m, 1H), 2.22(s, 3H), 3.90~4.49(m, 2H) 4.35~5.20(m, 2H), 6.84(d, 2H), 7.59(d, 2H)
(10)	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ F	-CH ₂ CH ₂ F	同上	0.57	2.38(s, 3H), 3.75~4.50(m, 2H), 4.00~4.40(m, 2H), 4.20~5.16 (m, 2H), 4.46~5.16(m, 2H), 6.89(d, 2H), 7.61(d, 2H)
(11)	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ F	CH ₃ -CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	同上	0.46° (0.49, 0.43)	1.13(d, 3H), 1.81(s, 1H), 2.21(s, 3H), 3.66(d, 2H), 6.85(d, 2H), 4.10~4.32(m, 2H), 4.51~5.15(m, 2H), 6.85(d, 2H)
(12)	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ F	-CH ₂ CH=CH ₂	同上	0.66	2.21(s, 3H), 3.95~4.29(m, 2H), 4.40~4.62(m, 2H), 4.45~5.13 (m, 2H), 5.05~5.53(m, 2H), 5.70~6.38(m, 1H), 6.82(d, 2H), 7.54(d, 2H)

(13)	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ F	-CH ₂ CH=CHCl	粘稠性液体	0.69	2.22(s, 3H)、4.00~4.43(m, 2H)、4.35~4.63(m, 2H)、4.53~5.20(m, 2H)、5.85~6.35(m, 2H)、6.83(d, 2H)、7.62(d, 2H)
(14)	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ F	- 	同上	0.77	1.31(t, 3H)、2.18(s, 3H)、4.22(q, 2H)、6.83~7.79(m, 9H)
(15)	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ F	- 	同上	0.84	2.23(s, 3H)、4.15~4.33(m, 2H)、4.55~5.19(m, 2H)、6.81~7.76(m, 7H)
(16)	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ F	- 	同上	0.62	2.26(s, 3H)、4.05~4.42(m, 2H)、4.55~5.22(m, 2H)、6.80~7.98(m, 7H)
(17)	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ F	-SO ₂ N < 	同上	0.67	2.21(s, 3H)、2.98(s, 6H)、4.00~4.48(m, 2H)、4.49~5.20(m, 2H)、7.20(d, 2H)、7.62(d, 2H)
(18)	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ F	-CH < 	同上	0.53	2.22(s, 3H)、3.05(s, 6H)、3.97~4.45(m, 2H)、4.44~5.20(m, 2H)、7.04(d, 2H)、7.59(d, 2H)
(19)	-C ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ F	-CH ₃	同上	0.53	1.12(t, 3H)、2.73(s, 2H)、3.78(s, 3H)、4.00~4.40(m, 2H)、4.45~5.19(m, 2H)、6.87(d, 2H)、7.55(d, 2H)
(20)	-C ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ F	-C ₆ H ₅	同上	0.46	1.12(t, 3H)、1.39(t, 3H)、2.72(q, 2H)、3.98(q, 2H)、4.05~4.37(m, 2H)、4.45~5.15(m, 2H)、6.80(d, 2H)、7.52(d, 2H)
(21)	-C ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ F	-I-C ₆ H ₄	同上	0.54	1.12(t, 3H)、1.31(d, 6H)、1.49~1.70(m, 1H)、2.76(q, 2H)、4.00~4.41(m, 2H)、4.41~5.18(m, 2H)、6.81(d, 2H)、7.52(d, 2H)
(22)	-C ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ F	-CH ₂ CH=CH ₂	同上	0.40	1.11(t, 3H)、2.72(q, 2H)、3.85~4.24(m, 6H)、4.92~5.21(m, 2H)、6.88(d, 2H)、7.58(d, 2H)
(23)	-C ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ F	-CH ₂ CH=CH ₂	同上	0.54	1.11(t, 3H)、2.69~2.72(m, 2H)、3.97~4.40(m, 2H)、4.42~4.73(m, 2H)、4.55~5.15(m, 2H)、5.09~5.59(m, 2H)、5.70~6.40(m, 1H)、6.87(d, 2H)、7.56(d, 2H)
(24)	-C ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ F	-CH ₂ CH=CHCH ₃	同上	0.58	1.11(t, 3H)、2.72(d, 2H)、3.62~3.71(m, 2H)、3.95~4.35(m, 2H)、4.30~4.73(m, 2H)、4.48~4.85(m, 2H)、5.05~5.65(m, 2H)、6.86(d, 2H)、7.55(d, 2H)
(25)	-C ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ F	-CH ₂ CH=CHCl	同上	0.55	1.12(t, 3H)、2.75(q, 2H)、3.95~4.44(m, 2H)、4.45~4.70(m, 2H)、4.62~5.21(m, 2H)、6.85~6.35(m, 2H)、8.89(d, 2H)、7.60(d, 2H)

(26)	-C ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ F	-SO ₂ N < 	粘稠性液体	0.50	1.11(t, 3H)、2.72(q, 2H)、3.93(s, 6H)、4.00~4.37(m, 2H)、4.45~5.12(m, 2H)、7.15(d, 2H)、7.56(d, 2H)
(27)	- 	-CH ₂ CH ₂ F	-CH ₂ CH ₂ F	同上	0.73	3.80~4.75(m, 4H)、4.28~5.20(m, 4H)、6.83~7.90(m, 9H)
(28)	- 	-CH ₂ CH ₂ F	-CH ₂ CH ₂ F	同上	0.74	3.84~4.70(m, 4H)、4.25~5.16(m, 4H)、6.80~7.91(m, 8H)
(29)	-H	-CH ₂ CH=CH ₂	-CH ₂ CH ₂ F	同上	0.42	3.73~4.53(m, 2H)、4.19~5.20(m, 2H)、4.53(d, 2H)、4.98~5.60(m, 2H)、5.65~6.42(m, 1H)、6.74(d, 2H)、7.41(d, 2H)、7.95(s, 1H)
(30)	-CH ₃	-H	-CH ₂ CH ₂ F	同上	0.07	2.22(s, 3H)、3.90~4.58(m, 2H)、4.24~5.25(m, 2H)、6.91(d, 2H)、7.63(d, 2H)、9.80~10.17(broad, 1H)
(31)	-CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂	-CH ₂ CH ₂ F	同上	0.44	2.18(s, 3H)、3.78~4.49(m, 2H)、4.67(d, 2H)、4.18~5.19(m, 2H)、4.96~5.52(m, 2H)、5.62(d, 2H)、5.82(d, 2H)、6.86(d, 2H)、7.61(d, 2H)
(32)	-CH ₃	-CH ₂ COOCH ₃	-CH ₂ CH ₂ F	同上	0.38	2.25(s, 3H)、3.73(s, 3H)、3.73~4.55(m, 2H)、4.20~5.25(m, 2H)、4.71(s, 2H)、6.88(d, 2H)、7.56(d, 2H)
(33)	-C ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ Cl	-CH ₂ CH ₂ F	同上	0.56	1.12(t, 3H)、2.76(q, 2H)、3.79(d, 2H)、3.60~4.52(m, 2H)、4.33(d, 2H)、4.21~5.23(m, 2H)、6.90(d, 2H)、7.55(d, 2H)
(34)	-C ₆ H ₅	-I-C ₆ H ₄	-CH ₂ CH ₂ F	同上	0.46	1.11(t, 3H)、1.31(d, 6H)、1.89~2.13(m, 1H)、2.65(q, 2H)、3.87~4.66(m, 2H)、4.13~5.21(m, 2H)、6.88(d, 2H)、5.57(d, 2H)
(35)	-C ₆ H ₅	-CH ₂ CH=CHCH ₃	-CH ₂ CH ₂ F	同上	0.53	1.11(t, 3H)、1.72(d, 2H)、2.73(q, 2H)、3.88~4.60(m, 2H)、4.50~4.85(m, 2H)、4.25~5.16(m, 2H)、3.83~5.92(m, 2H)、6.88(d, 2H)、7.59(d, 2H)
(36)	-C ₆ H ₅	-CH ₂ CH=CHCl	-CH ₂ CH ₂ F	同上	0.60	1.11(t, 3H)、2.72(q, 2H)、3.88~4.57(m, 2H)、4.62(d, 2H)、4.25~5.28(m, 2H)、6.10~6.38(m, 2H)、6.89(d, 2H)、7.58(d, 2H)

(37)		-H	-CH ₂ CH ₂ F	結晶性 液体	0.09	3.90~4.61(m, 2H)、4.25~5.23(m, 2H) 6.52~7.95(m, 9H)、9.00~9.43(broad, 1H)
(38)		-CH ₂ CH-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ F	固上	0.82	3.80~4.51(m, 2H)、4.15~5.15(m, 2H)、4.51(d, 2H)、4.95~5.43(m, 2H)、5. 62~6.60(m, 1H)、6.65~7.65(m, 9H)
(39)		-CH ₂ CH-CHCH ₃	-CH ₂ CH ₂ F	固上	0.86	1.69(d, 3H)、3.81~4.52(m, 2H)、4.59(d, 2H)、4.20~5.19(m, 2H)、5.46~ 5.82(m, 2H)、6.69~7.61(m, 9H)
(40)		-CH ₂ CH-CHCl	-CH ₂ CH ₂ F	固上	0.84	3.75~4.50(m, 2H)、4.60(q, 2H)、4.20~5.20(m, 2H)、6.01~6.22(m, 2H)、6. 35~7.13(m, 9H)
(41)		-H	-CH ₂ CH ₂ F	固上	0.09	3.90~4.53(m, 2H)、4.22~5.21(m, 2H) 6.70~7.99(m, 9H)、8.30~9.21(broad, 1H)
(42)		-CH ₂ CH-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ F	固上	0.83	3.85~4.55(m, 2H)、4.65(d, 2H)、4.21~5.16(m, 2H)、5.00~5.42(m, 2H)、5. 68~6.12(m, 1H)、6.42~7.60(m, 8H)
(43)		-CH ₂ CH-CHCl	-CH ₂ CH ₂ F	固上	0.85	3.85~4.52(m, 2H)、4.61(d, 2H)、4.22~5.20(m, 2H)、6.04~6.22(m, 2H)、6. 72~7.58(m, 8H)

第 1-2 表

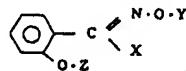
 $\alpha = 1, A = -H$ 

化合物 番号	X	Y	Z	物性	TLC 値	¹ H-NMR スペクトルデータ (δ, CDCl ₃)
(44)	-H	-CH ₂ CH ₂ F	-I-C ₆ H ₅	結晶性 液体	0.51	1.32(d, 6H)、1.55~1.80(m, 1H)、4.05~4.80(m, 2H) 4.43~5.19(m, 2H)、6.75~7.50(m, 4H)、8.08(s, 1H)
(45)	-H	-CH ₂ CH ₂ F	-CH ₂ CH ₂ F	固上	0.47	3.83~4.72(m, 2H)、4.10~5.26(m, 6H) 8.15~8.35(m, 4H)、8.03(s, 1H)
(46)	-H	-CH ₂ CH ₂ F	-CH ₂ CH-CH ₃	固上	0.50	4.05~4.80(m, 2H)、4.46~4.75(m, 2H)、4.45~5.12(m, 2H)、5.15~5.64(m, 1 H)、6.80~7.55(m, 4H)、8.10(s, 1H)
(47)	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ F	-I-C ₆ H ₅	固上	0.36	1.31(d, 6H)、1.40~1.55(m, 1H)、2.20(s, 3H)、4.04~4.70(m, 2H)、4.40~5. 15(m, 2H)、6.96~7.27(m, 4H)
(48)	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ F	-CH ₂ CH ₂ F	固上	0.36	2.22(s, 3H)、3.85~4.76(m, 2H)、4.13~5.24(m, 6H) 6.75~7.45(m, 4H)
(49)	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ F	-CH ₂ CH-CH ₃	固上	0.47	2.21(s, 3H)、4.15~4.80(m, 2H)、4.60(d, 2H)、4.45~5.14(m, 2H)、4.91~5. 57(m, 2H)、5.70~6.30(m, 1H)、6.65~7.40(m, 4H)
(50)	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ F	-CN< O CH ₃ >	固上	0.16	2.29(d, 3H)、3.01(s, 6H)、3.90~4.62(m, 2H) 4.40~5.10(m, 2H)、6.80~7.35(m, 4H)
(51)	-C ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ F	-CH ₂ CH ₂ F	固上	0.44	1.12(t, 3H)、2.77(q, 2H)、3.88~4.80(m, 2H) 4.18~5.30(m, 6H)、5.75~7.55(m, 4H)
(52)	-C ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ F	-CH ₂ CH-CH ₃	固上	0.55	1.13(t, 3H)、2.75(q, 2H)、4.05~4.80(m, 2H)、4.62(d, 2H)、4.46~5.30(m, 2 H)、5.10~5.85(m, 2H)、5.75~6.50(m, 1H)、6.65~7.60(m, 4H)
(53)	-C ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ F	-CH ₂ CH-CHCl	固上	0.57	1.12(t, 3H)、2.76(q, 2H)、3.90~4.85(m, 2H)、4.52(d, 2H)、4.50~5.19(m, 2 H)、5.83~6.40(m, 2H)、6.60~7.50(m, 4H)
(54)	-C ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ F	-CH ₂ CH-CB ₂ R ₂	固上	0.60	1.12(t, 3H)、1.73(d, 2H)、2.77(q, 2H)、4.05~4.90(m, 2H)、4.40~4.63(m, 2 H)、4.56~5.20(m, 2H)、5.70~5.90(m, 2H)、6.75~7.40(m, 4H)
(55)	-H	-H	-CH ₂ CH ₂ F	固上	0.11	3.98~4.75(m, 2H)、4.50~5.18(m, 2H)、6.70~7.45(m, 4H)、8.01(s, 1H)、8. 75~9.11(broad, 1H)
(56)	-H	-CH ₂ CH-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ F	固上	0.66	3.80~4.56(m, 2H)、4.57(d, 2H)、4.25~5.24(m, 2H)、5.10~5.60(m, 2H)、5. 65~6.35(m, 1H)、6.48~7.50(m, 4H)、8.07(s, 1H)

(57)	-H	-CH ₂ CH=CHCH ₃	-CH ₂ CH ₂ F	粘稠性 液体	0.64	1.74(d, 3H)、3.83~4.75(m, 2H)、4.25~4.65(m, 2H)、4.17~5.18(m, 2H)、5.57~5.86(m, 2H)、6.65~7.40(m, 4H)、7.97(s, 1H)
(58)	-H	-CH ₂ CH=CHCl	-CH ₂ CH ₂ F	同上	0.69	3.89~4.54(m, 2H)、4.63(d, 2H)、4.25~5.23(m, 2H)、6.09~6.35(m, 2H)、6.70~7.50(m, 4H)、8.02(s, 1H)
(59)	-CH ₃	-H	-CH ₂ CH ₂ F	同上	0.09	2.14(s, 3H)、3.82~4.55(m, 2H)、4.20~5.19(m, 2H)、6.74~7.32(m, 4H)
(60)	-CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂	-CH ₂ CH ₂ F	同上	0.38	2.18(s, 3H)、3.80~4.50(m, 2H)、4.29~5.17(m, 2H)、4.63(d, 2H)、5.05~5.52(m, 2H)、5.68~6.49(m, 1H)、6.70~7.36(m, 4H)
(61)	-CH ₃	-CH ₂ CH=CHCH ₃	-CH ₂ CH ₂ F	同上	0.52	1.72(d, 3H)、2.18(s, 1H)、3.74~4.82(m, 2H)、4.55~4.80(m, 2H)、4.23~5.18(m, 2H)、5.61~6.00(m, 2H)、6.74~7.60(m, 4H)
(62)	-CH ₃	-CH ₂ CH=CHCl	-CH ₂ CH ₂ F	同上	0.40	2.19(s, 3H)、3.86~4.55(m, 2H)、4.20~5.24(m, 2H)、4.55~4.78(m, 2H)、6.02~6.37(m, 2H)、6.70~7.60(m, 4H)
(63)	-C ₂ H ₅	-H	-CH ₂ CH ₂ F	同上	0.08	1.11(t, 3H)、2.74(q, 2H)、3.86~4.57(m, 2H)、4.17~5.19(m, 2H)、6.80~7.58(m, 4H)、8.80~9.21(broad, 1H)
(64)	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CH ₂	-CH ₂ CH ₂ F	同上	0.52	1.12(t, 3H)、2.75(q, 2H)、3.82~4.60(m, 2H)、4.15~5.22(m, 2H)、4.68(d, 2H)、5.00~5.52(m, 2H)、5.65~6.45(m, 1H)、6.74~7.60(m, 4H)
(65)	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CHCH ₃	-CH ₂ CH ₂ F	同上	0.53	1.10(t, 3H)、1.72(d, 3H)、2.73(q, 2H)、3.88~4.51(m, 2H)、4.62(d, 2H)、4.20~5.30(m, 2H)、5.62~6.10(m, 2H)、6.74~7.60(m, 4H)
(66)	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CHCl	-CH ₂ CH ₂ F	同上	0.61	1.11(t, 3H)、2.71(q, 2H)、3.88~4.55(m, 2H)、4.62(d, 2H)、4.19~5.26(m, 2H)、6.07~6.35(m, 2H)、6.55~7.45(m, 4H)

第 1-3) 表

n = 1, A = -H



化合物	X	Y	Z	物性	R ₁ 值	¹ H-NMR スペクトルデータ (δ, CDCl ₃)
(67)	-H	-CH ₂ CH ₂ F	-i-C ₄ H ₉	粘稠性 液体	0.70	1.31(d, 6H)、3.99~4.38(q, 1H)、4.07~4.77(m, 2H)、4.40~5.17(m, 2H)、6.69~7.91(m, 4H)、8.54(s, 1H)
(68)	-H	-CH ₂ CH ₂ F	-CH ₂ CH ₂ F	同上	0.62	3.80~5.15(m, 8H)、6.65~7.83(m, 4H)、8.49(s, 1H)
(69)	-H	-CH ₂ CH ₂ F	-CH ₂ CH=CH ₂	同上	0.71	4.00~4.75(m, 2H)、4.40~4.80(m, 2H)、4.40~5.25(m, 2H)、4.92~5.60(m, 2H)、5.70~6.40(m, 1H)、6.70~8.00(m, 2H)、6.68~7.95(m, 4H)、8.50(s, 1H)
(70)	-H	-CH ₂ CH ₂ F	-CH ₂ CH=CHCl	同上	0.72	4.00~4.88(m, 2H)、4.47(d, 2H)、4.53~5.17(m, 2H)、5.80~6.26(m, 2H)、6.68~7.95(m, 4H)、8.50(s, 1H)
(71)	-H	-CH ₂ CH ₂ F	-CH ₂ CH=CHCH ₃	同上	0.71	1.68(t, 3H)、4.00~4.80(m, 2H)、4.44(d, 2H)、4.31~5.20(m, 2H)、5.55~5.90(m, 2H)、6.70~7.95(m, 4H)、8.59(s, 1H)
(72)	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ F	-CH ₂ CH ₂ F	同上	0.45	2.24(s, 3H)、3.82~4.70(m, 6H)、4.91~5.16(m, 2H)、6.70~7.48(m, 4H)
(73)	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ F	-CH ₂ CH ₂ F	同上	0.40	1.09(t, 3H)、2.31(q, 2H)、3.79~4.70(m, 6H)、4.80~5.20(m, 2H)、6.72~7.78(m, 4H)
(74)	-H	-H	-CH ₂ CH ₂ F	同上	0.11	3.70~4.63(m, 2H)、4.16~5.19(m, 2H)、6.80~7.76(m, 4H)、8.50~8.91(broad, 1H)
(75)	-H	-i-C ₄ H ₉	-CH ₂ CH ₂ F	同上	0.69	1.80(d, 6H)、3.83~4.52(m, 2H)、4.22~4.68(m, 1H)、4.22~5.21(m, 2H)、6.70~7.95(m, 4H)、8.43(s, 1H)
(76)	-H	-CH ₂ CH=CHCl	-CH ₂ CH ₂ F	同上	0.72	3.60~4.52(m, 6H)、4.20~5.22(m, 2H)、6.71~7.91(m, 4H)、8.52(s, 1H)
(77)	-H	-CH ₂ CH=CH ₂	-CH ₂ CH ₂ F	同上	0.58	3.80~4.51(m, 2H)、4.65(d, 2H)、4.19~5.22(m, 2H)、5.18~5.55(m, 2H)、5.70~6.45(m, 1H)、6.70~8.00(m, 4H)、8.53(s, 1H)
(78)	-H	-CH ₂ CH=CHCl	-CH ₂ CH ₂ F	同上	0.65	3.90~4.61(m, 2H)、4.68(d, 2H)、4.30~5.25(m, 2H)、5.90~6.34(m, 2H)、6.78~7.98(m, 4H)、8.56(s, 1H)
(79)	-H	-CH ₂ CH=CHCH ₃	-CH ₂ CH ₂ F	同上	0.59	1.73(d, 3H)、3.85~4.50(m, 2H)、4.20~4.85(m, 2H)、4.20~5.22(m, 2H)、5.60~5.96(m, 2H)、6.73~8.00(m, 4H)、8.58(s, 1H)

(80)	-CH ₃	-H	-CH ₂ CH ₂ F	粘稠性 液体	0.13	2.19(s,3H)、3.86~4.53(m,2H)、4.23~5.18(m,2H)、 6.72~7.45(m,4H)、9.03~9.15(broad,1H)
(81)	-CH ₃	-i-C ₃ H ₇	-CH ₂ CH ₂ F	同上	0.44	1.29(d,6H)、2.20(s,3H)、3.85~4.48(m,2H)、4.15~4.65(m,1H)、 4.20~5.15(m,2H)、6.72~7.48(m,4H)
(82)	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ Cl	-CH ₂ CH ₂ F	同上	0.52	2.21(s,3H)、3.86~4.53(m,2H)、4.15~5.20(m,2H)、 6.74~7.50(m,4H)
(83)	-CH ₃	-CH ₂ CH=CH ₂	-CH ₂ CH ₂ F	同上	0.48	2.22(s,3H)、3.83~4.55(m,2H)、4.17(d,2H)、4.15~5.20(m,2H)、4.98~5. 52(m,2H)、5.85~6.43(m,1H)、6.72~7.48(m,4H)
(84)	-CH ₃	-CH ₂ CH=CHCl	-CH ₂ CH ₂ F	同上	0.53	2.21(s,3H)、3.80~4.50(m,2H)、4.62(d,2H)、4.15~5.14(m,2H)、6.03~6. 30(m,2H)、6.70~7.44(m,4H)
(85)	-CH ₃	-CH ₂ CH=CHCH ₃	-CH ₂ CH ₂ F	同上	0.49	1.22(d,3H)、2.22(s,3H)、3.80~4.53(m,2H)、4.15~5.17(m,2H)、5.53~5. 73(m,2H)、5.83~5.92(m,2H)、6.73~7.50(m,4H)
(86)	-C ₂ H ₅	-H	-CH ₂ CH ₂ F	同上	0.13	1.05(t,3H)、2.78(q,2H)、3.78~4.55(m,2H)、4.15~5.22(m,2H)、6.85~7. 55(m,4H)、8.83~9.05(broad,1H)
(87)	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ Cl	-CH ₂ CH ₂ F	同上	0.37	1.02(t,3H)、2.75(q,2H)、3.62~4.60(m,6H)、4.13~5.15(m,2H)、 6.83~7.54(m,4H)
(88)	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CH ₂	-CH ₂ CH ₂ F	同上	0.36	1.09(t,3H)、2.90(q,2H)、3.85~4.55(m,2H)、4.15~5.24(m,2H)、4.44(d,2 H)、4.95~5.50(m,2H)、5.75~6.42(m,1H)、6.85~7.83(m,4H)
(89)	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CHCl	-CH ₂ CH ₂ F	同上	0.51	1.02(t,3H)、2.70(q,2H)、3.83~4.54(m,2H)、4.16~5.17(m,2H)、4.60 (d,2H)、6.03~6.29(m,2H)、6.72~7.48(m,4H)
(90)	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH=CHCH ₃	-CH ₂ CH ₂ F	同上	0.45	1.03(t,3H)、1.74(d,3H)、2.76(q,2H)、3.83~4.50(m,2H)、4.14~5.20(m, 2H)、4.35~4.82(m,2H)、5.56~5.90(m,2H)、6.85~7.50(m,4H)



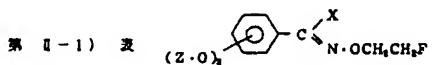
化合物	A	X	-O-Z	物性	T _L C ₁ 值	¹ H-NMR スペクトルデータ (δ, CDCl ₃)
(91)	2-OH		4-OCH ₂ CH ₂ F	粘稠性 液体	0.23	3.80~4.68(m,4H)、4.15~5.26(m,4H)、 5.43~7.75(m,8H)、8.30~8.52(broad,1H)
(92)	3-OCH ₃	-H	4-OCH ₂ CH ₂ F	同上	0.39	3.82(s,3H)、3.65~4.20(m,4H)、4.05~5.21(m,4H)、 6.65~7.27(m,3H)、7.98(s,1H)
(93)	3-OCH ₃	-CH ₃	4-OCH ₂ CH ₂ F	蓝色 固体	0.33	2.21(s,3H)、3.65~4.40(m,4H)、3.83(s,3H)、4.35~5.22(m,4H)、 6.69~7.32(m,3H)
(94)	3-OCH ₃	-H	2-OCH ₂ CH ₂ F	粘稠性 液体	0.26	3.80(s,3H)、3.85~4.70(m,4H)、4.38~5.13(m,4H)、 6.72~7.49(m,2H)、8.52(s,1H)
(95)	4-OCH ₃	-H	3-OCH ₂ CH ₂ F	同上	0.27	3.84(s,3H)、3.74~4.56(m,4H)、4.27~5.26(m,4H)、 6.75~7.41(m,3H)、7.99(s,1H)
(96)	4-OCH ₃	-H	2-OCH ₂ CH ₂ F	同上	0.26	3.81(s,3H)、3.67~4.48(m,4H)、4.33~5.24(m,4H)、 6.69~7.39(m,3H)、8.03(s,1H)
(97)	3-OCH ₃	-H	4-OCH ₂ CH ₂ F	蓝色 固体	0.72 **	1.31(d,6H)、1.42(t,3H)、1.78~2.22(m,1H)、4.04(q,2H)、 3.95~4.15(m,2H)、4.41~5.09(m,2H)、6.60~7.20(m,3H)、7.92(s,1H)
(98)	3-OCH ₃	-H	4-OCH ₂ CH=CH ₂	粘稠性 液体	0.79 **	3.81(s,3H)、3.99~4.65(m,2H)、4.52(d,2H)、4.45~5.10(m,2H)、 5.05~5.55(m,2H)、5.70~6.40(m,1H)、6.88~7.24(m,3H)、8.00(s,1H)
(99)	3-OCH ₃	-CH ₃	4-OCH ₂ CH=CH ₂	蓝色 固体	0.42 **	2.20(s,3H)、3.88(s,3H)、4.05~4.75(m,2H)、4.50(d,2H)、4.51~5.29(m, 2H)、5.11~5.59(m,2H)、5.88~6.42(m,1H)、6.71~7.39(m,3H)
(100)	3-OCH ₃	-H	4-OCH ₂ CH=CHCH ₃	同上	0.73 **	1.70(d,3H)、3.81(s,3H)、3.97~4.70(m,2H)、4.40~5.13(m,2H)、 4.50~4.71(m,2H)、5.56~5.90(m,2H)、6.63~7.21(m,3H)、8.00(s,1H)

(101)	3-OCH ₃	-CR ₂	4-OCH ₃ CH=CHCH ₃	無色 固 體	0.76**	1.71(d, 3H)、2.23(s, 3H)、3.89(s, 3H)、4.03~4.65(m, 2H)、4.41~5.20(m, 2H)、4.50~4.85(m, 2H)、5.65~6.00(m, 2H)、6.70~7.40(m, 3H)
(102)	4-OCH ₃	-H	2-OCH ₃ CH=CH ₂	粘 液 性 体	0.43	3.79(s, 3H)、3.66~4.46(m, 2H)、4.50(d, 2H)、4.25~5.21(m, 2H)、5.67~6.38(m, 1H)、6.83~7.23(m, 3H)
(103)	3-Cl	-H	4-OCH ₃ CH=CHCl	同上	0.51	4.05~4.73(m, 2H)、4.58(d, 1H)、4.83(d, 1H)、4.50~5.17(m, 2H)、6.04~6.42(m, 2H)、6.72~7.70(m, 3H)、7.99(s, 1H)
(104)	3-OCH ₃	-H	4-OCH ₃ CH=CHCl	粘 液 性 体	0.81**	3.81(s, 3H)、3.86~4.65(m, 2H)、4.50(d, 1H)、4.76(d, 1H)、4.40~5.11(m, 2H)、5.80~6.27(m, 2H)、6.40~7.21(m, 3H)、7.98(s, 1H)
(105)	3-OCH ₃	-CH ₃	4-OCH ₃ CH=CHCl	粘 液 性 体	0.83**	2.21(s, 3H)、3.83(s, 3H)、4.00~4.69(m, 2H)、4.51(d, 1H)、4.79(d, 1H)、4.42~5.13(m, 2H)、5.82~6.31(m, 2H)、6.63~7.32(m, 3H)
(106)	4-OCH ₃	-H	2-OCH ₃ CH=CHCl	同上	0.52	3.82(s, 3H)、3.76~4.41(m, 2H)、4.52(d, 1H)、4.81(d, 1H)、4.45~5.21(m, 2H)、5.78~6.29(m, 2H)、6.57~7.29(m, 3H)、8.09(s, 1H)
(107)	3-Cl	-H	4-OCH ₃ CH ₂ F	同上	0.40	3.90~4.73(m, 4H)、4.25~5.21(m, 4H)、6.73~7.66(m, 3H)、7.97(s, 1H)
(108)	3-Cl	-H	4-OCH ₃ CH=CH ₂	同上	0.54	3.95~4.65(m, 2H)、4.45~4.61(m, 2H)、4.45~5.05(m, 2H)、5.05~5.50(m, 2H)、5.76~6.35(m, 1H)、6.08~7.63(m, 3H)、7.93(s, 1H)

第(5)表 
 n = 1, Z = -CH₂CH₂F
 ** 脱離溶媒 テルエン/アセトン-9/1

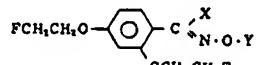
化合物号	A	X	Y	の位置	物性	TLC値	¹ H-NMRスペクトルデータ (δ, CDCl ₃)
(109)	3-Cl	-H	-CR ₂	4位	粘 液 性 体	0.67	1.28(d, 6H)、1.80~2.35(m, 1H)、3.85~4.58(m, 2H)、4.15~5.23(m, 2H)、6.73~7.70(m, 3H)、7.90(s, 1H)
(110)	3-OCH ₃	-H	-CH ₂ CH=CHCl	4位	無 色 固 體	0.82 **	3.81(s, 3H)、3.60~4.50(m, 2H)、4.55(d, 1H)、4.80(d, 1H)、4.20~5.19(m, 2H)、5.03~6.24(m, 2H)、6.60~7.21(m, 3H)、7.92(s, 1H)
(111)	3-OCH ₃	-H	-CH ₂ CH=CHCH ₃	4位	同上	0.82 **	1.72(d, 3H)、3.89(s, 3H)、3.70~4.53(m, 2H)、4.40~4.80(m, 2H)、4.15~5.19(m, 2H)、5.50~5.85(m, 2H)、6.60~7.28(m, 3H)、7.93(s, 1H)
(112)	3-OCH ₃	-H	-H	4位	同上	0.15 **	3.83(s, 3H)、3.82~4.53(m, 2H)、4.24~5.26(m, 2H)、6.73~7.31(m, 3H)、7.96(s, 1H)、8.63~8.87(broad, 1H)
(113)	3-OCH ₃	-CH ₃	-H	4位	同上	0.16 **	2.34(s, 3H)、3.73~4.55(m, 2H)、3.79(s, 3H)、4.16~5.19(m, 2H)、6.81~7.54(m, 3H)
(114)	3-OCH ₃	-H	-CR ₂	4位	同上	0.83 **	1.29(d, 6H)、1.80~2.05(m, 1H)、3.99(s, 3H)、3.85~4.60(m, 2H)、4.24~5.30(m, 2H)、6.85~7.44(m, 3H)、7.95(s, 1H)
(115)	3-OCH ₃	-H	-sec C ₆ H ₅	4位	同上	0.86 **	0.93(1.3H)、1.27(d, 3H)、1.50~1.60(m, 1H)、1.55~1.99(m, 2H)、3.91(s, 3H)、3.86~4.61(m, 2H)、1.30~5.27(m, 2H)、6.83~7.34(m, 3H)、7.98(s, 1H)
(116)	4-OCH ₃	-H	-H	3位	同上	0.07	3.80(s, 3H)、3.81~4.46(m, 2H)、4.20~5.24(m, 2H)、6.84~7.36(m, 3H)、7.93(s, 1H)、8.74~8.89(broad, 1H)
(117)	3-OCH ₃	-CR ₂	-CR ₂	4位	無 色 固 體	0.85 **	1.30(d, 6H)、1.75~1.85(m, 1H)、2.19(s, 3H)、3.90(s, 3H)、3.85~4.60(m, 2H)、4.21~5.25(m, 2H)、6.75~7.34(m, 3H)
(118)	3-OCH ₃	-CR ₂	-sec C ₆ H ₅	4位	粘 液 性 体	0.93 **	0.94(1.3H)、1.29(d, 3H)、1.35~2.00(m, 3H)、2.20(s, 3H)、3.88(s, 3H)、3.84~4.65(m, 2H)、4.30~5.35(m, 2H)、6.75~7.42(m, 3H)

(119)	-OCH ₃	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH=CH ₂	4位	粘稠性 液体	0.87 **	2.20(s,3H), 2.50(g,2H), 3.85~4.65(m,2H), 3.90(s,3H), 4.20~4.45(m,2H), 4.30~5.30(m,2H), 4.40~5.28(m,2H), 5.55~6.20(m,1H), 6.83~7.45(m,3H)
(120)	-OCH ₃	-H	-CH ₂ CH=C(CH ₃) ₂	3位	同上	0.34	1.20(d,6H), 1.83~2.01(m,1H), 3.88(s,3H), 3.81~4.59(m,2H), 4.29~5.25(m,2H), 5.67~7.40(m,3H), 8.51(s,1H)
(121)	-OCH ₃	-H	-CH ₂ CH ₂ Cl	3位	同上	0.37	3.90(s,3H), 3.78~4.56(m,6H), 4.17~5.23(m,2H), 5.85~7.41(m,3H), 8.49(s,1H)
(122)	-OCH ₃	-H	-CH ₂ CH ₂ Cl	2位	同上	0.37	3.88(s,3H), 3.81~4.49(m,6H), 4.20~5.31(m,2H), 5.71~7.39(m,3H), 8.51(s,1H)
(123)	-OCH ₃	-H	-CH ₂ CH=CHCN	4位	蓝色 固体	0.86 **	1.73(d,3H), 2.20(s,3H), 3.84~4.52(m,2H), 4.24~5.23(m,2H), 4.52~4.85(m,2H), 5.63~5.90(m,2H), 6.72~7.50(m,3H)
(124)	-OCH ₃	-H	-CH ₂ CH=CH ₂	3位	粘稠性 液体	0.36	3.81(s,3H), 3.77~4.58(m,2H), 4.52(d,2H), 4.20~5.19(m,2H), 5.07~5.53(m,2H), 5.76~6.38(m,1H), 6.74~7.48(m,3H), 8.49(s,1H)
(125)	-OCH ₃	-CH ₃	-CH ₂ CH=CHCl	4位	蓝色 固体	0.86 **	2.18(s,3H), 3.65~4.55(m,2H), 3.85(s,3H), 4.20~5.21(m,2H), 4.52(d,1H), 4.80~5.20(m,1H), 6.09~6.31(m,2H), 6.70~7.52(m,3H)
(126)	-OCH ₃	-H	-CH ₂ CH ₂ CH=CH ₂	2位	粘稠性 液体	0.45	2.45(q,2H), 3.82(s,3H), 3.88~4.62(m,2H), 4.16~5.10(m,2H), 4.41~4.63(m,1H), 5.10~5.32(m,2H), 5.57~6.23(m,2H), 6.87~7.60(m,3H), 8.50(s,1H)
(127)	-OCH ₃	-H	-CH ₂ CH=CHCl	3位	同上	0.47	3.89(s,3H), 3.66~4.51(m,2H), 4.53(d,1H), 5.08~5.47(m,2H), 4.51(d,1H), 4.83(d,1H), 5.16~6.22(m,2H), 6.73~7.38(m,3H), 8.49(s,1H)
(128)	-Cl	-H	-CH ₂ CH=CHCl	4位	粘稠性 液体	0.69	3.89~4.53(m,2H), 4.25~5.30(m,2H), 4.61(d,1H), 4.87(d,1H), 6.07~6.31(m,2H), 6.80~7.72(m,3H), 7.96(s,1H)
(129)	-Cl	-H	-H	4位	蓝色 固体	0.07	3.85~4.47(m,2H), 4.18~5.16(m,2H), 6.82~7.69(m,3H), 8.01(s,1H), 9.14~9.43(broad,1H)
(130)	-Cl	-H	-CH ₂ CH=CH ₂	4位	粘稠性 液体	0.64	3.90~4.55(m,2H), 4.63(m,2H), 4.25~5.20(m,2H), 5.01~5.50(m,2H), 5.70~6.40(m,1H), 6.73~7.70(m,3H), 7.95(s,1H)

n = 2, Y = -CH₂CH₂F

** 展開溶媒 トルエン/アセトン = 9 / 1

化合物号	A	X	- (OZ) _n の位置	物 性	T.L.C R _f 値	¹ H-NMR スペクトルデータ (δ, CDCl ₃)
(131)	-H		2,4-(OCH ₂ CH ₂ F) ₂	粘稠性 液体	0.36	3.80~4.68(m,6H), 4.10~5.20(m,6H), 6.43~7.37(m,3H)
(132)	-H	-CH ₃	3,4-(OCH ₂ CH=CH ₂) ₂	同 上	0.77 **	2.19(s,3H), 3.95~4.70(m,2H), 4.45~4.70(m,2H), 4.45~5.10(m,2H), 5.05~5.53(m,2H), 5.69~6.30(m,1H), 6.65~7.25(m,3H)
(133)	-H	-CH ₃	2,4-(OCH ₂ CH=CH ₂) ₂	同 上	0.79 **	2.27(s,3H), 3.80~4.75(m,2H), 4.40~4.55(m,2H), 5.05~5.52(m,2H), 5.15~6.12(m,1H), 6.36~7.50(m,3H)

n = 2, Z = -CH₂CH₂F

第 II - 2) 表

OCH₂CH₂F

化合物号	A	X	Y	物 性	T.L.C R _f 值	¹ H-NMR スペクトルデータ (δ, CDCl ₃)
(134)	-H		-H	蓝色 固体	0.28 **	3.88~4.65(m,4H), 4.32~5.21(m,4H), 6.55~7.34(m,8H), 8.75~8.98(broad,1H)
(135)	-H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ F	粘稠性 液体	0.73 **	2.23(s,3H), 3.78~4.50(m,6H), 4.05~5.15(m,6H), 6.30~7.33(m,3H)
(136)	-H	-CH ₃	-CH ₂ CH=CHCl	同 上	0.79 **	2.27(s,3H), 3.82~4.50(m,2H), 4.20~5.20(m,4H), 4.18(d,1H), 4.82(d,1H), 5.83~6.28(m,2H), 6.30~7.40(m,3H)
(137)	-H	-CH ₃	-CH ₂ COO·CH ₃	同 上	0.30	2.25(s,3H), 3.84(s,3H), 3.80~4.58(m,4H), 4.20~5.21(m,4H), 4.68(s,2H), 6.30~7.40(m,3H)

次に製剤例を示す。なお、化合物番号は第Ⅰ-1)表～第Ⅱ-2)表の本発明化合物番号で示す。

製剤例1 乳剤

本発明化合物(1)ないし(29)を20重量部、ツイーン20〔和光純薬製〕20重量部、キシレン60重量部を充分混合して20%乳剤を得た。

製剤例2 水和剤

本発明化合物(1)ないし(29)を25重量部、珪藻土65重量部、高級アルコール硫酸エステル5重量部、アルキルナフタレンスルホン酸5重量部を均一に混合し、微細に粉碎して25%の水和剤を得た。

製剤例3 微粒剤

本発明化合物(1)ないし(29)を3重量部、タルク45重量部、ペントナイト45重量部、リグニンスルホン酸ナトリウム5重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2重量部をよく粉碎混合し、水を加えてよく練り合わせた後、粒径30～300ミクロンになるように造粒乾燥して、3%の微粒剤を得た。

本発明による化合物が有害生物防除剤として有用

であることを、以下の試験例にて示す。なお、ミカンハダニ、コナガの試験例は2反覆の平均値を、ヒメトビウシカ、ハスモンヨトウの試験例は3反覆の平均値で示しており、供試化合物中の本発明化合物は、第Ⅰ-1)表～第Ⅱ-2)表に記載した化合物番号で示した。

試験例1 ミカンハダニに対する効果

直径1cmのかんきつ葉片を、底部から水分を補うことのできるようにしたカップ上部の口紙上におき、ミカンハダニ(*Panonychus citri*)♀成虫を各葉片毎に3頭接種して、25℃の高温室に保持する。24時間後、顕微鏡下にて産卵数を調査し、あわせて健全虫2頭を各葉片毎に追加接種する。製剤例2に準じて調整した供試化合物の水和剤の水希釈液(250ppm)をガラススプレーで散布し、25℃に保持する。薬液処理2日後に、生死の判定を顕微鏡で行い、殺虫率(%)を求めた。供試虫数は♀成虫20頭とした。また、薬液処理前および処理後2日間に産下された卵に対する殺卵率(%)は、処理後10日目に求めた。なお、供試卵数は処理時40卵以上

とした。その結果を第Ⅲ表に示した。

第Ⅲ表

化合物番号	殺卵率 ¹⁾ 殺虫率 ²⁾	化合物番号	殺卵率 ¹⁾ 殺虫率 ²⁾	化合物番号	殺卵率 ¹⁾ 殺虫率 ²⁾
(1)	100/100	(23)	100/100	(45)	100/71
(2)	100/100	(24)	100/100	(46)	100/100
(3)	100/100	(25)	100/100	(47)	100/43
(4)	100/100	(26)	100/100	(48)	100/86
(5)	100/100	(27)	100/100	(49)	100/0
(6)	100/78	(28)	100/100	(50)	98/33
(7)	100/67	(29)	100/100	(51)	100/100
(8)	100/78	(30)	100/0	(52)	100/78
(9)	100/100	(31)	100/100	(53)	100/100
(10)	100/100	(32)	100/38	(54)	100/100
(11)	100/100	(33)	100/78	(55)	100/0
(12)	100/100	(34)	100/100	(56)	100/100
(13)	77/0	(35)	100/100	(57)	100/86
(14)	100/100	(36)	100/100	(58)	100/100
(15)	100/100	(37)	100/11	(59)	100/100
(16)	93/0	(38)	100/67	(60)	100/86
(17)	100/78	(39)	100/0	(61)	100/100
(18)	100/100	(40)	100/0	(62)	100/100
(19)	100/100	(41)	100/0	(63)	100/100
(20)	100/100	(42)	100/0	(64)	100/100
(21)	100/100	(43)	91/0	(65)	100/100
(22)	100/100	(44)	100/0	(66)	100/100

(続く)

試験例 2 ヒメトビウンカに対する効果

製剤例 1 に準じて調整した供試化合物の乳剤を 5 0 ppm に希釈し、この希釈液に 5 葉期前後の稻苗を浸漬し、葉液を吸収させた後、風乾し、底部に少量の水を入れた試験管に保持した。その試験管内にヒメトビウンカ (*Laodelphax striatellus*) 成虫を 10 頭ずつ 接種し、25 ℃で保持した。処理 48 時間後に殺虫率 (%) を求めた。その結果を第IV表に示した。

化合物番号	殺卵率 殺虫率	化合物番号	殺卵率 殺虫率	化合物番号	殺卵率 殺虫率
(67)	100/ 25	(91)	98/ 25	(116)	85/ 0
(68)	99/100	(92)	100/100	(117)	100/ 90
(69)	100/ 88	(93)	100/100	(118)	100/ 90
(70)	100/100	(94)	100/100	(119)	100/ 90
(71)	100/100	(95)	100/100	(120)	90/ 0
(72)	100/100	(96)	100/100	(121)	99/ 13
(73)	100/100	(97)	100/ 80	(122)	100/ 25
(74)	88/ 0	(98)	100/100	(123)	100/ 70
(75)	99/ 78	(99)	100/ 4	(124)	90/ 0
(76)	100/100	(100)	100/ 56	(125)	100/ 10
(77)	100/ 89	(101)	100/ 78	(127)	88/ 25
(78)	100/100	(102)	100/100	(128)	100/100
(79)	100/100	(103)	100/ 22	(129)	89/ 0
(80)	88/ 0	(104)	100/ 60	(130)	100/100
(81)	100/ 88	(105)	100/ 40	(131)	88/ 0
(82)	100/100	(106)	100/100	(132)	100/ 78
(83)	100/ 88	(107)	100/ 89	(133)	100/100
(84)	100/100	(108)	100/ 78	(134)	100/ 13
(85)	100/100	(109)	100/ 78	(135)	100/ 78
(86)	87/ 78	(110)	100/ 50	(136)	100/ 0
(87)	100/ 88	(112)	92/ 10	(137)	100/ 0
(88)	100/ 63	(113)	94/ 10	無処理	0/ 0
(89)	100/100	(114)	100/ 10		
(90)	100/100	(115)	100/100		

第 IV 表

化合物番号	殺虫率 (%)	化合物番号	殺虫率 (%)
(1)	100	(24)	80
(4)	80	(26)	90
(6)	80	(29)	100
(7)	100	(31)	95
(8)	100	(45)	95
(9)	100	(47)	95
(10)	100	(48)	100
(12)	90	(50)	100
(13)	90	(51)	100
(19)	85	(65)	100
(20)	100	(67)	85
(21)	85	(68)	100
(22)	80	(72)	100

化合物番号	殺虫率 (%)	化合物番号	殺虫率 (%)
(73)	100	(87)	100
(75)	75	(88)	100
(76)	95	(89)	100
(77)	85	(90)	100
(78)	80	(92)	90
(79)	95	(93)	80
(80)	85	(94)	85
(81)	100	(97)	95
(82)	100	(103)	85
(83)	95	(109)	95
(84)	95	(115)	90
(85)	100	(126)	80
(86)	80	無処理	0

(続く)

試験例3 ハスモンヨトウに対する効果

直径9cmのシャーレの底部と上部に、それぞれ口紙を敷、これに製剤例2で示した供試化合物水和剤の100ppm希釈液2mlを均一にピペットで滴下する。上部の口紙上には、あらかじめ人工餌を添付しておく。約1時間放置し、口紙が適度に乾燥したならば、底部にハスモンヨトウ(*Spodoptera litura*)1令幼虫を10頭ずつ接種して、25℃に保持した。処理48時間後に殺虫率(%)を調査した。その結果を第V表に示した。

第V表

化合物番号	殺虫率(%)	化合物番号	殺虫率(%)
(1)	100	(64)	100
(2)	80	(65)	80
(3)	100	(68)	100
(7)	100	(69)	100
(8)	100	(72)	95
(9)	100	(73)	90
(10)	100	(75)	100
(12)	93	(76)	95
(20)	85	(77)	100
(21)	100	(78)	80
(22)	95	(81)	100
(29)	100	(82)	100
(31)	100	(83)	80
(45)	85	(109)	95
(48)	95	(130)	95
(51)	100	無処理	0

試験例4 コナガに対する効果

あらかじめアイスクリームカップに芽出した大根を用意し、これにコナガ(*Plutella xylostella*)の3令幼虫を接種した。散布筒を用いて製剤例1に準じて調製した供試化合物の乳剤の水希釈液(250ppm)を、ガラススプレーにて2ml散布した。薬液処理後3日目に調査を行い、殺虫率(%)を求めた。なお、供試虫数は1区当たり10頭とした。その結果を第VI表に示した。

第VI表

化合物番号	殺虫率(%)	化合物番号	殺虫率(%)
(1)	100	(29)	100
(2)	100	(30)	98
(4)	97	(31)	100
(5)	100	(34)	100
(6)	80	(35)	91
(7)	100	(36)	91
(9)	100	(37)	89
(10)	98	(41)	97
(14)	100	(45)	98
(15)	92	(46)	100
(16)	98	(51)	99
(18)	100	(53)	92
(19)	96	(54)	97
(20)	100	(56)	95
(21)	97	(58)	96
(22)	100	(59)	84
(23)	100	(64)	100
(24)	97	(65)	97
(26)	81	(66)	100
(27)	97	(68)	76

(続き)

化合物番号	殺虫率(%)	化合物番号	殺虫率(%)
(72)	89	(103)	89
(73)	95	(106)	100
(76)	92	(107)	100
(78)	94	(108)	100
(88)	97	(109)	100
(89)	96	(110)	92
(90)	95	(114)	85
(93)	96	(115)	96
(96)	100	(128)	97
(99)	95	(129)	87
(101)	94	(130)	100
(102)	88	無処理	0

試験例5 各種害虫に対する活性比較試験

製剤例2に準じて調製した供試化合物水和剤をヒメトビウンカ(50 ppm)、ハスモンヨトウ(100 ppm)、コナガ(250, 125 ppm)、ミカンハダニ(250 ppm)に処理し、殺虫率および殺卵率を調査した。その結果を第VII表に示した。

第VII表

ミカンハダニ 施用濃度 250 ppm	ヒメトビウンカ 施用濃度 50 ppm	ハスモンヨトウ 施用濃度 100 ppm	コナガ 施用濃度 125 ppm
	殺虫率(%)	殺虫率(%)	殺虫率(%)
本発明になる化合物(10) (例示化合物No.2)	100/100	100	98
比 較 例 (例示化合物No.2)	0/0	0	35

(発明の効果)

本発明化合物は、野菜、果樹、稻等を食害する蝶翅目害虫、半翅目害虫、ハダニ類に優れた効果、とりわけ高い殺卵効果を有するものである。

代理人 清水



ほか1名